第17講

3　反応速度

反応速度に関して苦手意識を持っている人が多い。しかし，入試問題の出題パターンは完全に決まっており，その一通りをきちんと押さえておけば必ず解ける。反応速度を大きくするにはどうすればいいのか。反応速度はどのように表すことができるのか。どんな実験からそれを求めることができるのか。演習問題を利用してしっかり触れておこう。

(1)　反応経路

A_2　＋　B_2　⟶　2AB

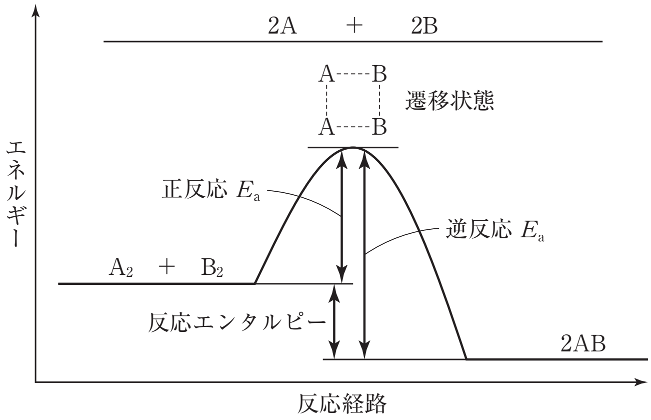
①反応物 A_2 と B_2 の衝突

②遷移状態(活性化状態)

：活性錯合体になっている

③生成物 AB

このとき，遷移状態になるために必要なエネルギー，すなわち反応が進行するために必要なエネルギーを活性化エネルギー(E_a)という。



(2)　反応速度を支配する因子

反応速度を大きくするには…

①触媒を加える

活性化エネルギーE_aが小さくなる。

正確には，小さくするものを正触媒，大きくするものを負触媒という。

②温度を上げる

反応物の運動エネルギーが大きくなるため，活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子が増加する。

③反応物の濃度を大きくする

衝突回数が増加する。

濃度が大きくなれば，比例して反応速度も大きくなる。

xA　＋　yB　⟶　zCについて

$v = k[\mathrm{A}]^x[\mathrm{B}]^y$　(反応速度式)

k：速度定数(温度と活性化エネルギーで決まる→※)

※x，yはかならずしも反応式の係数と一致するとはかぎらない。正確には実験から求まるものである。

※アレニウスの式

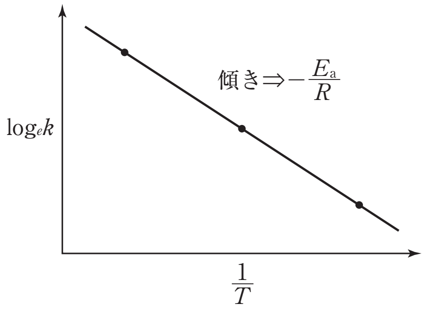
速度定数は温度が高いほど，また，活性化エネルギーE_aが小さいほど，大きくなる。これを表しているのがアレニウスの式である。

$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$　　（A：定数）

この式の両辺の対数をとると，

$$\log_e k = \log_e A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

となる。x軸に$\frac{1}{T}$，y軸に$\log_e k$をとってグラフにすると，その傾きからE_aを求めることができる。



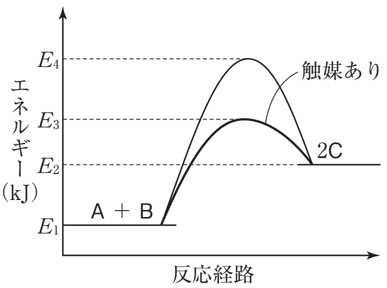
第17講　演習問題

4　右の図はA ＋ B $\rightleftarrows$ 2Cで示される反応の経路とエネルギーの関係を示したものである。これについて次の問1～3に答えよ。

問1　正反応の反応エンタルピーはいくらか。

問2　正反応の活性化エネルギーはいくらか。

問3　触媒を加えたときの逆反応の活性化エネルギーはいくらか。



5

化学反応の反応速度定数は，温度などの反応条件が一定であれば一定の値であるが，温度の上昇とともに急激に増加する。例えば，ヨウ化水素の分解反応（$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$）では，温度が647Kから716Kになると，反応速度定数は約30倍になる。アレニウスはいくつかの反応で反応速度定数が，

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \cdots\cdots ①$$

で表されることを示した。ここで，Aは比例定数，E_a(J/mol)は活性化エネルギー，T(K)は絶対温度，R(J/(mol･K))は気体定数である。これを用いると，反応速度定数が温度によってどのように変化するかを測定することで，反応の活性化エネルギーを求めることができる。

(1)　①式の両辺の自然対数をとることにより，反応の活性化エネルギーE_aを求めることができる。その方法を簡潔に述べよ。

(2)　下線部において，温度T_1(647K)とT_2(716K)で反応速度定数を測定したところ，それぞれ$k_1 = 8.6\times10^{-5}$L/(mol･s)と$k_2 = 2.5\times10^{-3}$L/(mol･s)であった。(1)の結果を用いてこの反応の活性化エネルギーE_aを求めよ。ただし，速度定数k_1とk_2の値を自然対数で表すと$\log_e k_1 = -9.3$と$\log_e k_2 = -6.0$となる。また気体定数Rは8.31J/(mol･K)である。

第17講　確認テスト

1　反応の速度定数kは，気体定数R(J/(mol・K))，絶対温度T(K)および活性化エネルギーE(J/mol)を使って，以下の式(1)で表すことができる。

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \cdots\cdots(1)$$

ただし，Aは比例定数，eは自然対数の底である。この式は，Eが［　①　］ほど，またTが［　②　］ほど，kが大きくなることを意味している。次に，式(1)の両辺の自然対数をとると，以下の式(2)が得られる。

$$\log_e k = \boxed{\quad ③ \quad} + \log_e A \quad \cdots\cdots(2)$$

したがって，横軸にT^{-1}，縦軸に$\log_e k$をとると直線関係が得られ，その傾きからEを求めることができる。また，$T = x$から$T = 2x$に変化すると，速度定数は［　④　］倍となる。

問１　［　①　］および［　②　］にそれぞれあてはまる語句の組み合わせを次の㋐～㋓から選び，記号で答えよ。

㋐　①：大きい，②：大きい　　㋑　①：小さい，②：大きい

㋒　①：大きい，②：小さい　　㋓　①：小さい，②：小さい

問２　［　③　］および［　④　］にあてはまる適切な式の組み合わせを次の㋐～㋓から選び，記号で答えよ。

㋐　③：$-\dfrac{E}{RT}$　④：$e^{\frac{E}{2Rx}}$　　㋑　③：$-\dfrac{E}{RT}$　④：$e^{\frac{2E}{Rx}}$

㋒　③：$-\dfrac{RT}{E}$　④：$e^{\frac{E}{2Rx}}$　　㋓　③：$-\dfrac{RT}{E}$　④：$e^{\frac{2E}{Rx}}$

第17講　演習問題

4

問1　$(E_2 - E_1)$ kJ/mol

問2　$(E_4 - E_1)$ kJ/mol

問3　$(E_3 - E_2)$ kJ/mol

5

(1)　横軸に$\frac{1}{T}$，縦軸に$\log_e k$をとったグラフを書き，グラフの傾き$-\frac{E_a}{R}$からE_aを求める。

(2)　1.8×10^5 J/mol

第17講　確認テスト

1　問1　㋑　　問2　㋐

【解説】

問1　活性化エネルギーEが小さいほど，温度Tが大きいほど$-\frac{E}{RT}$が大きくなる。すなわち速度定数kが大きくなる。

問2　(1)式の両辺対数をとると，$\log_e k=-\frac{E}{RT}+\log_e A$

$T=x$のとき　$\log_e k_1=-\frac{E}{R}\cdot\frac{1}{x}+\log_e A$　　……①

$T=2x$のとき　$\log_e k_2=-\frac{E}{R}\cdot\frac{1}{2x}+\log_e A$　　……②

②式－①式より，$\log_e k_2-\log_e k_1=-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{2x}-\frac{1}{x}\right)$

よって，$\log_e\frac{k_2}{k_1}=\frac{E}{2Rx}$

$$\frac{k_2}{k_1}=e^{\frac{E}{2Rx}}$$